

SHEET-LIKE DETERGENT

Patent Number: JP11021594
Publication date: 1999-01-26
Inventor(s): HAYASHI HIROMITSU; SAIJO HIROYUKI; HANADA HIROHIKO; NISHI TOSHINORI;
NAKAO SHINJI
Applicant(s):: KAO CORP
Requested Patent: ☐ JP11021594
Application
Number: JP19970179828 19970704
Priority Number(s):
IPC Classification: C11D17/04
EC Classification:
Equivalents: JP3202660B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sheet-like detergent improved in the simplicity and convenience in use and in the stability during storage by attaching a water-soluble substrate contg. PVA contg. modified polyvinyl alcohol having a specified degree of saponification to both sides of a dough-like detergent compsn. contg. a surfactant, an alkali agent. and a sequestering agent.

SOLUTION: The water-soluble substrate contains PVA contg. at least 50 wt.% modified polyvinyl alcohol having a degree of saponification of at least 96 mol.%. The detergent, being in the form of a sheet of a dough-like detergent compsn. and contg. no powder, does not scatter a powder and hardly flows out even when the substrate is broken by hand or by the contact with a wet hand. Since a water-soluble nonwoven fabric and/or a water-soluble film is used as the substrate, the detergent is excellent in storage stability. The dough-like detergent compsn. has a penetration hardness of 0.1-10 kg/cm² at 25 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 1 5 9 4

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 月 2 6 日

(51) Int. Cl.⁶
C11D 17/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C11D 17/04

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 1 7 9 8 2 8

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 7 月 4 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 9 1 8

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
0 号

(72) 発明者 林 宏光

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 西條 宏之

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

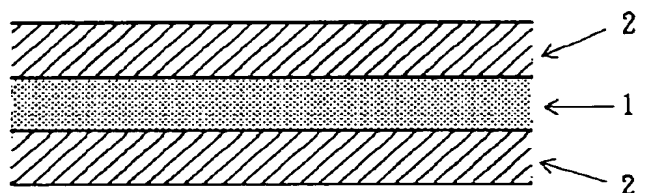
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート状洗剤

(57) 【要約】

【課題】 使用量の調整が容易で、簡便性に優れ、且つ
粉末などの内容物の漏れや飛散を大幅に軽減した洗剤製
品を提供する。

【解決手段】 界面活性剤とアルカリ剤と金属イオン捕
捉剤とを含有するドウ状の洗剤組成物からなる薄層 1
と、該薄層の両側に配置された特定のポリビニルアルコ
ールからなるシート状水溶性基体 2、2' とを具備する
シート状洗剤。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 界面活性剤とアルカリ剤と金属イオン捕捉剤とを含有するドウ状の洗剤組成物からなる薄層と、該薄層の両側に配置されたシート状水溶性基体とを有するシート状洗剤であって、前記シート状水溶性基体が、ケン化度 9 6 モル % 以上の変性ポリビニルアルコールを 5 0 重量 % 以上含有するポリビニルアルコールを含むことを特徴とするシート状洗剤。

【請求項 2】 前記ドウ状の洗剤組成物の 2 5 °C における進入硬度が 0 . 1 ~ 1 0 k g / c m² である請求項 1 項記載のシート状洗剤。 10

【請求項 3】 前記変性ポリビニルアルコールが、アニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコールから選ばれる 1 種又は 2 種以上からなる請求項 1 又は 2 記載のシート状洗剤。

【請求項 4】 前記シート状水溶性基体が、水溶性不織布である請求項 1 ~ 3 項の何れか 1 項記載のシート状洗剤。

【請求項 5】 前記シート状水溶性基体が、水溶性フィルムである請求項 1 ~ 3 項の何れか 1 項記載のシート状洗剤。 20

【請求項 6】 前記シート状水溶性基体が、水溶性不織布と水溶性フィルムを積層したものである請求項 1 ~ 3 項の何れか 1 項記載のシート状洗剤。

【請求項 7】 前記薄層の厚さが 0 . 1 ~ 5 m m、面積密度が 0 . 0 0 5 ~ 1 . 0 g / c m² である請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項記載のシート状洗剤。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、実使用において使用量を調整し易く簡便性に優れ、かつ内容物の漏れや飛散を大幅に軽減した形態を有し、単独使用でも高い洗浄力を有し、更に長期間保存しても溶け残りが非常に少ない保存安定性の優れたシート状洗剤に関するものである。 30

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、嵩密度が 0 . 7 g / c m³ 以上のいわゆるコンパクトタイプの衣料用粉末洗剤が開発されている。これにより、洗浄力は一層向上し、かつ洗剤の持ち運び等の問題点も大幅に改善された。 40

【 0 0 0 3 】 しかし、粉末洗剤の計量時あるいは洗濯機への投入時に洗剤粉末が飛散するという問題点は相変わらず解決されていない。粉末が床などに飛散した場合には掃除をする必要があり、余計な手間がかかってしまう。粉末の飛散が回避できれば、使用上の簡便性を大幅に向上でき非常に好ましく、これらの点からも洗剤の粉末飛散の問題を解決することは非常に切望されている。そこで、使い易さを向上させかつ洗剤使用時の粉末飛散の問題を解決する為に、水溶性フィルム等で洗濯一回当 50

たりの量の粉末洗剤を包装してなるワンバック型洗剤や洗剤を圧縮成型した錠剤やシート状の洗剤等が提案されている。この内、特にシート状洗剤は手でちぎるなどして使用量の任意な調整が可能であり、また、ちぎった時や濡れた手で触ってその部分の水溶性フィルムが溶けた時にも内容物（洗剤）が飛散する心配がなく、シート状洗剤は安全性や簡便性の点で非常に優れた形態である。

【 0 0 0 4 】 シート状洗剤には、水溶性基体を用いる場合と水不溶性基体を用いる場合がある。水溶性基体を用いるシート状洗剤としては、非イオン活性剤、パー化合物、特定の窒素含有化合物の少なくとも 2 種を含む組成物を水溶性のフィルム形成有機ポリマーに埋設してなる洗剤添加剤が特開昭 6 1 - 1 2 7 9 6 号公報に提案されている。水溶性基体であるフィルム形成有機ポリマーとしては、ケン化度 7 0 ~ 9 0 モル % のポリビニルアルコールが記載されている。この洗剤添加剤は、他の洗剤と併用することを前提としているため、基本的に衣料用洗剤の基本成分であるアルカリ剤と金属イオン捕捉剤とを含有しない。従って、この洗剤添加剤の単独使用では十分な洗浄力が得られず、また他の洗剤と併用するので簡便性や経済性を考慮すると好ましくない。

【 0 0 0 5 】 一般に洗剤は、長期間保存しても性能や品質が変化しないことが望まれる。シート状洗剤においても長期の保存安定性は重要であり、特に水溶性基体としてケン化度の低いポリビニルアルコールを使用する場合は、その水溶性基体が洗剤組成物の薄層にほぼ全面に渡って密着しているため、洗剤組成物中の配合成分によって変質し易く、溶解性の低下やシートの柔軟性の低下等を招いてしまうので保存安定性の優れた水溶性基体を選択する必要がある。前記特開昭 6 1 - 1 2 7 9 6 号公報には保存安定性に関する記述は無く、更に衣料洗剤の基本成分である界面活性剤とアルカリ剤と金属イオン捕捉剤を含有するシート状洗剤に適した水溶性基体については他にも報告されていない。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決する為の手段】 本発明者らは、内容物の飛散や漏れがなく安全性や簡便性に優れたシート状の形態を有する洗剤であって、かつそのシート状洗剤が単独使用においても高い洗浄力が得られる組成と水溶性基体から構成され、更にシート状洗剤の保存安定性を大幅に向上させるために鋭意検討を行った。その結果、界面活性剤とアルカリ剤と金属イオン捕捉剤とを含有したドウ状の洗剤組成物の薄層の両側に、特定のポリビニルアルコールからなる水溶性基体を配置したシート洗剤が上記課題を解決することを見だし本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】 即ち、本発明は、界面活性剤とアルカリ剤と金属イオン捕捉剤とを含有するドウ状の洗剤組成物からなる薄層と、該薄層の両側に配置されたシート状水溶性基体とを有するシート状洗剤であって、前記シート状

3

水溶性基体が、ケン化度 9 6 モル % 以上の変性ポリビニルアルコールを 5 0 重量 % 以上含有するポリビニルアルコールを含むことを特徴とするシート状洗剤を提供するものである。

【 0 0 0 8 】 本発明の洗剤は、ドウ状の洗剤組成物をシート状に加工しているので粉末の飛散が無く、また量の任意の調整を行う際に手で破断した場合や濡れた手で触ったことによって水溶性基体が破れた場合にも内容物が粉末ではないので流出しにくいシート状の形態を有している。さらに洗剤組成物を含む薄層の両側に配置する水溶性基体として保存中に洗剤配合成分によって変質しにくい特定の水溶性基体、即ちケン化度 9 6 モル % 以上の変性ポリビニルアルコールを 5 0 重量 % 以上含有する水溶性不織布及び／又は水溶性フィルムを用いるので、シート状洗剤を長期間保存しても溶解性が低下せず非常に保存安定性に優れている。しかも、洗剤組成物が界面活性剤と洗浄力を向上させるビルダーとしてアルカリ剤と金属イオン捕捉剤を含有するので単独で使用しても優れた洗浄力が得られる。

【 0 0 0 9 】 本発明のシート状洗剤は、洗剤組成物を含む薄層と、この薄層の両側に配置されたシート状水溶性基体を有するものであり、該薄層は連続又は漏れない範囲で部分的に不連続に形成されていてよく、シート状水溶性基体は、該薄層の外部又は外部と内部に配置されていてもよい。本発明のシート状洗剤の例を図 1 ～ 3 に示す。図 1 中、1 は洗剤組成物を含有する薄層、2 と 2' はシート状水溶性基体である。図 2 中、3 は洗剤組成物を含有する薄層、4 と 4' と 4'' はシート状水溶性基体である。図 3 中、5 は洗剤組成物を含有する薄層、6 と 6' はシート状水溶性フィルム、7 と 7' はシート状水溶性不織布である。また、シート状洗剤の周囲は、ヒートシール等によってシールしても構わない。

【 0 0 1 0 】 本発明に用いられるシート状の水溶性基体は、ケン化度 9 6 モル % 以上の変性ポリビニルアルコールを用いた水溶性の不織布及び／又はフィルムであり、好ましくはシート状洗剤同士のブロッキングの防止に優れる水溶性不織布である。また、水溶性基体として水溶性不織布と水溶性フィルムを重ねた積層体として用いても構わない。この場合、水溶性フィルムの面が洗剤組成物からなる薄層と接するようにシート化することが好ましい。水溶性不織布は、特開平 8 - 3 8 4 8 号公報、特開平 8 - 1 2 7 9 1 9 号公報等の公知の方法で調製することができる。水溶性フィルムには、従来よりポリビニルアルコール系フィルムの製法として用いられている方法が好適に用いられる。例えば、ポリビニルアルコール水溶液を乾燥してフィルムを形成する方法やポリビニルアルコールを熱溶解してフィルムを形成する方法等があり、使用する変性ポリビニルアルコールの特性に合わせて選択すればよい。ここで、水溶性基体の水溶性とは、4 0 ℃ 以下の水に完全に溶解することをいい、特に 1 0

4

で以下の冷水でも溶解することが好ましい。

【 0 0 1 1 】 本発明の水溶性基体に用いられる変性ポリビニルアルコールは、ケン化度が 9 6 モル % 以上、好ましくは 9 8 モル % 以上であり、平均重合度は 2 5 0 ～ 3 0 0 0、好ましくは 5 0 0 ～ 2 5 0 0 である。ケン化度が 9 6 モル % 未満の場合はシート状洗剤を長期間保存した場合に洗剤成分の影響を受けて水溶性基体の水への溶解性が低下してしまう。変性ポリビニルアルコールの種類としては、ケン化度が 9 6 モル % 以上で水溶性のものならば公知のものが使用できる。例えば、アニオン変性、カチオン変性等のポリビニルアルコールが使用でき、好ましくはカルボン酸変性やスルホン酸変性等のアニオン変性ポリビニルアルコールであり、更に好ましくはイタコン酸変性ポリビニルアルコールである。変性ポリビニルアルコール中の変性量は、変性ユニットの含有量が 0. 5 ～ 1 0 モル % 以下、好ましくは 1 ～ 8 モル % である。変性量が 0. 5 モル % 未満の場合は、ポリビニルアルコールの変性効果が弱く水への溶解性が低くなり、1 0 モル % を越えると合成が困難で、また水を含んだ時にゲル状物を形成して冷水への溶解性が低下してしまう。

【 0 0 1 2 】 本発明に用いられるシート状の水溶性基体は、上記変性ポリビニルアルコールを全ポリビニルアルコール中に 5 0 重量 % 以上含有し、好ましくは 8 0 重量 % 以上含有し、更に好ましくは 9 0 重量 % 以上含有するポリビニルアルコールからなる。この含有量が 5 0 重量 % 未満の場合は、シート状洗剤を基体の水溶性が低下したり、あるいは長期間保存した場合に洗剤成分の影響を受けて水溶性基体の水への溶解性が低下してしまう。

【 0 0 1 3 】 本発明に用いられるシート状の水溶性基体は、加工性、柔軟性、基体保存時のブロッキング防止性、水へ溶解する時の親水性を向上させるために、公知の可塑剤や界面活性剤を含有しても良い。例えば、可塑剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコールやグリセリン等の多価アルコール系可塑剤等が挙げられ、界面活性剤としてはアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の一般の界面活性剤が挙げられる。また、加工性、触ったときの感触、溶解性やブロッキング防止性等を向上させるために、水溶性基体にエンボス加工等によって格子状や亀甲状の凹凸をつけることも好ましく、特に水溶性基体の不織布の場合は繊維同士を物理的に或いは熱で融着させるためにもエンボス加工を行うことが好ましい。

【 0 0 1 4 】 本発明に用いられる洗剤組成物は、必須成分として界面活性剤とアルカリ剤と金属イオン捕捉剤とを含有し、これらの剤の混合物はドウ (D o u g h) 状の物質である。なお、ここで、「ドウ」とは、粉末組成物と液体、ペースト、ゲル等の流動性を有する剤との捏和物をいい、流動性を有する剤は加熱や応力により流動化するものも含まれる。本発明に用いられる洗剤組成物

5

は、ドウ状なので粉末洗剤の場合に見られる粉の飛散がない。また、好ましいドウ状の洗剤組成物としては、25℃における進入硬度が0.1~10kg/cm²の硬さを有し、好ましくは0.5~10kg/cm²の硬さを有し、更に好ましくは1~10kg/cm²の硬さを有する。0.1~10kg/cm²の進入硬度を有するので洗剤組成物の流動性が低く、そのため濡れた手で触ってシート状洗剤の水溶性基体が破れた場合、あるいは洗剤量を調整するために手で破断した場合に内容物の流出が見られない。一方、進入硬度が0.1kg/cm²未満の場合は洗剤組成物が柔らかくなりすぎ、即ち洗剤組成物の流動性が高くなるためシート化が困難になる、あるいは内容物が流出してしまう。また、10kg/cm²以上の場合は、洗剤組成物が脆くなり、シート化が困難になる。ここでいう「進入硬度」とは、下記の方法で測定されたものをいう。

【0015】〔進入硬度の測定方法〕洗剤組成の各成分とマーカー用に色素（赤色106号）をダルトン製万能攪拌機（形式5DM-03-r）に合計1000g仕込む。約25℃に調温後、まず低速（約100rpm）で1分間混練し、次いで高速（約200rpm）で混練する。ミノルタ株式会社製測色計（CR-300）を用いて混練物のb値を測定し、b値が一定になるまで混練を行って均一な組成物を得る。FUDOH RHEO METER（RT-2010J-CW）のレオメーターを用いて、25℃に保った上記洗剤組成物の表面にFUDOHレオメーター専用アダプター③（底面積1cm²）を押し付け、アダプターが洗剤組成物の内部に30cm/分の進入速度で20mm進入したときの応力を測定し、これを進入硬度とする。

【0016】本発明に用いられる洗剤組成物は、必須成分として界面活性剤とアルカリ剤と金属イオン捕捉剤を含有し、これらの成分は一般に衣料用洗剤に用いられる物をすべて使用することができる。具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩及びポリオキシエチレンアルキルエーテル等の界面活性剤の他、ソーダ灰等のアルカリ金属炭酸塩及びJIS1号、2号もしくは3号珪酸ナトリウム等のアルカリ金属珪酸塩等のアルカリ剤、ゼオライトである結晶性アルミノ珪酸塩、及び特開平7-89712号公報、特開昭60-227895号公報記載の結晶性珪酸塩等の金属イオン捕捉剤、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）及びクエン酸塩等の有機金属イオン捕捉剤、ポリアクリル酸、アクリル酸とマレイン酸のコポリマー及び／又はその塩及びカルボキシメチルセルロース等のカルボン酸系ポリマー等の高分子金属イオン捕捉剤等が挙げられる。また、他の成分として、硫酸ナトリウム等の増量剤、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルピロリドン（PVP）及びポリビニルアルコール（PVA）等の分散剤もしくは色移り防止剤（PVP）、過炭酸ナトリウム等

6

の漂白剤、特開平6-316700号公報記載及びテトラアセチルエチレンジアミン（TAED）等の漂白活性化剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ及びリパーゼ等の酵素、ホウ素化合物及び亜硫酸ナトリウム等の酵素安定剤、ビフェニル型、スチルベン型の蛍光染料、シリコーン／シリカ系等の消泡剤、酸化防止剤、香味付剤並びに香料等の従来から公知の成分を公知の配合量で配合することができる。上記成分として具体的には特開平8-218093号公報に記載されているものを使用することができる。

【0017】本発明に用いられる洗剤組成物は、10%以下の水分、好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下の水分を含有してもかまわない。10%を越える水分を含む場合は、洗剤組成物の薄層の両側に位置する水溶性基体が一部溶けて粘着性を帯び、シート状洗剤同士がくっついてしまったり、また、冬場など低湿度化で保管された場合には、洗剤組成物が乾燥して非常にもろくなり、実用場面でシート状の形態を維持できなくなる。

【0018】本発明のシート状洗剤の調製方法は特に限定されるものではないが、まずドウ（dough）状の洗剤組成物は万能攪拌機やニーダー等の高粘度の攪拌に適した攪拌機で調製することができる。酵素や漂白成分等熱に弱い成分を配合する場合は、攪拌時の温度は40℃以下の低温にすることが好ましい。ついで、このドウ状の洗剤組成物を予めローラーやプレス等でシート状に成形した後、その両面に少なくとも1層以上の水溶性基体を張り付ける方法、ドウ状の洗浄剤組成物をローラの回転等で移動する2枚以上の水溶性基体の間に供給しながら、同一又は異なるローラー等で圧縮成型する方法、ドウ状にした洗浄剤組成物を広げられた少なくとも1層以上の水溶性基体に塗布し、その塗布した組成物上に少なくとも1層以上の水溶性基体を張り付ける方法等により、本発明のシート状洗剤を得ることができる。また、他の調製方法として、ドウ状の洗剤組成物と洗剤成分の一部を水溶性不織布や水溶性織布に含浸させ、担持させてドウ状の洗剤組成物の薄層を挟み込み、更にその層の両側に水溶性基体を配置することも可能である。

【0019】本発明中の洗剤組成物の薄層の厚みは、使用し易さの点より0.1~5mmであることが望ましい。5mm以下の厚さであるとシート状洗剤を容易に破くことができる。また、0.1mm以上の厚さにすると十分な量の洗剤組成物等を充填できる。より好ましい厚さは0.25~3mmである。

【0020】また、本発明のシート状洗剤において、洗剤組成物の薄層片の面積密度は0.005~1.0g/cm²であることが望ましい。この範囲の面積密度であれば、洗剤組成物の充填量が充分となり、良好な洗浄性が得られる。より好ましい面積密度は0.02g/cm²~0.5g/cm²である。

【0021】本発明の洗剤はシート状であり、且つ破断

した場合や使用時の内容物の漏れ、流出が無いが故に、従来の粉末状或いはワンパックタイプの洗濯用洗剤にはない形態を有する充填方法や使用方法が可能である。例えば、シート状洗剤にミシン目をつけて破断しやすくすることや、図柄、文字を印刷する等して外観を美しくしたり、使用方法や使用上の注意事項を印刷して使用する毎に使用者に認知させやすくすることなどが挙げられる。また、洗剤組成物層の製造工程からは連続的な層とすることが容易であるが、部分的に不連続の組成物層を形成することも勿論できる。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】以下、本発明について実施例を挙げて詳しく説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】＜試験方法＞実施例において採用した試験方法を予め下記に説明する。

【ドウ状洗剤組成物の進入硬度の測定方法】洗剤組成の各成分とマーカー用に色素（赤色 1 0 6 号）をダルトン製万能混合攪拌機（形式 5 D M - 0 3 - r ）に合計 1 0 0 0 g 仕込む。約 2 5 ℃ に調温後、まず低速（約 1 0 0 r p m ）で 1 分間混練し、次いで高速（約 2 0 0 r p m ）で混練する。ミノルタ株式会社製測色計（C R - 3 0 0 ）を用いて混練物の b 値を測定し、b 値が一定になるまで高速で混練を行って均一なドウ状洗剤組成物を得る。

【 0 0 2 4 】FUDOH RHEO METER (R T - 2 0 1 0 J - C W) のレオメーターを用い、2 5 ℃ に保った上記洗剤組成物の表面に FUDOH レオメーター専用アダプター③（底面積 1 c m² ）を押し付け、アダプターがドウ状洗剤組成物の内部に 3 0 c m / 分の進入速度で 2 0 m m 進入したときの応力を測定した。

【 0 0 2 5 】【保存安定性の評価（溶解性の測定方法）】3 0 ℃ × 湿度 4 0 % で 2 日間、次いで 3 0 ℃ × 湿度 8 0 % で 2 日間のサイクルタイムの高温多湿環境下に、シート状洗剤（幅 5 0 m m × 長さ 1 2 0 m m × 洗剤組成物の薄層の厚み 2 m m ）を 3 0 日間保存する。2 槽式電気洗濯機（（株）東芝製 V H - 3 6 0 S 1 ）に水温 1 0 ℃ の水道水を 3 0 リットル注水した後、保存前又は保存後のシート状洗剤を投入する。強・反転で 1 0 分間攪拌した後、J I S Z 8 8 0 1 準拠の目開き 5 0 0 μ m の篩上に排水する。篩上の残留物を目視で観察し、下記基準で溶解性を評価する。保存前後のシート状洗剤の溶解性の評価結果を比較して溶解性が変わらなければ保存安定性に優れ、溶解性が低下していれば保存安定性が劣っていることになる。

＜判定基準＞

○：洗剤組成物及び／又は水溶性基体の残留物がほとん

$$\text{洗浄率 (\%)} = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

どない。

△：洗剤組成物及び／又は水溶性基体の残留物が少量認められる。

×：洗剤組成物及び／又は水溶性基体の残留物が多量に認められる。

【 0 0 2 6 】【洗浄力の測定方法】

（人工汚染布の調製）下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 5 8 c m³ / c m³、塗布速度 1.0 m / min、乾燥温度 100 ℃、乾燥時間 1 分で行った。布は木綿金巾 2003 布（谷頭商店製）を使用した。

【人工汚染液の組成】

ラウリン酸	0.44 重量%
ミリスチン酸	3.09 重量%
ペンタデカン酸	2.31 重量%
パルミチン酸	6.18 重量%
ヘプタデカン酸	0.44 重量%
ステアリン酸	1.57 重量%
オレイン酸	7.75 重量%
トリオレイン	13.06 重量%
パルミチン酸 n - ヘキサデシル	2.18 重量%
スクアレン	6.53 重量%
卵白レシチン液晶物	1.94 重量%
鹿沼赤土	8.11 重量%
カーボンブラック	0.01 重量%
水道水	バランス。

【 0 0 2 7 】（洗浄条件及び評価方法）評価用洗剤水溶液 1 リットルに、上記で作成した 10 c m × 10 c m の人工汚染布を 5 枚入れ、ターゴトメーターにて 100 r p m で洗浄した。洗浄条件は次の通りである。

【 0 0 2 8 】

・洗浄条件：	洗浄時間	10 分
	洗浄剤濃度	0.0667 %
	水の硬度	4 ° D H
	水温	20 ℃
	すすぎ	水道水にて 5 分間

40 洗浄力は汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の 550 n m における反射率を自記色彩計（島津製作所製）で測定し、次式によって洗浄率（%）を求め、5 枚の測定平均値を洗浄力として示した。

【 0 0 2 9 】

【数 1】

【 0 0 3 0 】 実施例 1

表 1 に示す洗剤組成の各成分をダルトン製万能混合攪拌機（形式 5 D M - 0 3 - r ）に合計 1 0 0 0 g 仕込み、25℃に調温後、まず低速（約 1 0 0 r p m ）で 1 分間攪拌し、次いで粉末状態の洗剤組成物がドウ状になるまで高速（約 2 0 0 r p m ）で攪拌し、均一なドウ状洗剤組成物を得た。前記方法で測定した洗剤組成物の進入硬度は 5.0 kg/cm^2 であった。このドウ状洗剤組成物をセーバー（SEEWER）社製ドーシーター（エコノム S T M 5 1 3 ）を用いて厚さ 2 mm の薄層を作製し、次いでこの薄層を $50 \times 120 \text{ mm}$ の大きさに切断した。この薄層片の面積密度は平均 0.31 g/cm^2 であった。次に、水溶性基体として表 3 に示す基体（A）を上記洗剤組成物の薄層片の両面に張り合わせ、再度ドーシーターに通して水溶性不織布と薄層片を密着させシート状洗剤を作製した。

【 0 0 3 1 】 このシート状洗剤をイオン交換水に所定の濃度になるように溶解し、前記の方法で洗浄性を評価したところ、洗浄率は 51% であった。また、本シート状洗剤を前記方法で溶解性を評価したところ、保存前後の溶解性は変わらず保存安定性は優れていた。これらの結果を表 1 に示した。更に、本シート状洗剤に 3 等分になるようにミシン目を入れ、ミシン目にそって手で破った時、容易に破くことができ、かつ破いた時に洗剤の漏れや流出もなく、ほとんど手に付着しなかった。

【 0 0 3 2 】 実施例 2 ～ 6

表 1 に示す洗剤組成を実施例 1 と同様にしてドウ状の洗剤組成物をそれぞれ調製した。次に、これらのドウ状洗剤組成物と表 3 に示す各種変性ポリビニルアルコールを

水溶性基体として用いて実施例 1 と同様にしてシート状洗剤をそれぞれ作製した。尚、水溶性基体は、実施例 2 では基体（B）、実施例 3 では基体（C）、実施例 4 では基体（D）、実施例 5 では基体（A）、実施例 6 では基体（E）を用いた。各シート状洗剤中の洗剤組成物の薄層片の面積密度は $0.25 \sim 0.34 \text{ g/cm}^2$ の範囲であった。

【 0 0 3 3 】 各シート状洗剤の洗浄率及び保存安定性の評価結果を表 1 に示す。また、3 等分になるように各シート状洗剤にミシン目を入れ、ミシン目にそって手で破ったとき、いずれも容易に破くことができ、かつ破いた時に洗剤の漏れや流出もなく、ほとんど手に付着しなかった。更に、前記方法で測定した各実施例の洗剤組成物の進入硬度を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】 比較例 1 ～ 5

表 2 に示す各洗剤組成を実施例 1 と同様にして洗剤組成物をそれぞれ調製した。次に、これらのドウ状洗剤組成物と表 3 に示す各種ポリビニルアルコールを用いて実施例 1 と同様にしてシート状洗剤をそれぞれ作製した。

尚、基体としては、比較例 1、2 では基体（E）、比較例 3 では基体（F）、比較例 4 では基体（G）を用いた。但し、比較例 5 では攪拌によりドウ状物は得られず、進入硬度が 0.1 kg/cm^2 未満の流動性の高い洗剤組成物が得られたため、実施例の様な薄層片の作製ができず、シート状洗剤の作製が困難であった。前記方法で測定した比較例 1 ～ 3 の洗剤組成物の進入硬度及び洗浄率を表 2 に示す。

【 0 0 3 5 】

【 表 1 】

	成分	成分 記号	実 施 例					
			1	2	3	4	5	6
洗 剤 組 成 （ 重 量 ％ ）	非イオン活性剤	A		2				10
	非イオン活性剤	B					5	
	非イオン活性剤	C		3		10	20	
	非イオン活性剤	D			6			18
	陰イオン活性剤	E	32	25	30	17		
	陰イオン活性剤	F		5			5	
	陰イオン活性剤	G	2	2	2		2	
	炭酸塩	H	25	15	20	10	25	15
	結晶性珪酸塩	I		15	5	20		20
	結晶性7βミ/珪酸塩	J	25	20	23	25	25	20
評 価 結 果	非晶質7βミ/珪酸塩	K				5	8	6
	亜硫酸塩	L	1	1	1	1	1	1
	ポリカルボキシル酸ポリマー	M	3			4	3	
	ポリカルボキシル酸ポリマー	N		5	4			5
	溶解促進剤	O	5		2			
	有機ヒトゲル	P		1		2		2
	水分		2	1	3	4		1
	共通成分	Q	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	基体の種類		A	B	C	D	A	E
	進入硬度 (kg/cm ²)		5.0	3.6	3.3	2.2	2.9	0.6
	洗浄率 (%)		51	62	58	60	55	64
	保存前溶解性		○～△	○	○	○	○	○
	保存後溶解性		○～△	○	○	○	○	○

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

	成分	成分 記号	比 較 例				
			1	2	3	4	5
洗 剤 組 成 （ 重 量 ％ ）	非イオン活性剤	A	2			10	35
	非イオン活性剤	B					
	非イオン活性剤	C	3		10		
	非イオン活性剤	D				18	
	陰イオン活性剤	E	25	32	17		
	陰イオン活性剤	F	5				
	陰イオン活性剤	G	2	2			
	炭酸塩	H	15		10	15	
	結晶性珪酸塩	I	15		20	20	
	結晶性7βミ/珪酸塩	J	20	25	25	20	40
評 価 結 果	非晶質7βミ/珪酸塩	K			5	6	
	亜硫酸塩	L	1	1	1	1	
	ポリカルボキシル酸ポリマー	M		3	4		
	ポリカルボキシル酸ポリマー	N	5			5	4
	溶解促進剤	O		5			
	有機ヒトゲル	P	1		2	2	1
	水分		1	2	4	1	1
	共通成分	Q	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	基体の種類		F	F	G	H	—
	進入硬度 (kg/cm ²)		3.6	4.1	2.2	0.6	0.1未満
	洗浄率 (%)		60	28	57	61	—
	保存前溶解性		○	○	×	○	—
	保存後溶解性		×	○～△	×	×	—

【 0 0 3 7 】

【 表 3 】

	内 容
基体(A)	併クラレ製アニオン性変性ポリビニルアルコール(KM-118[ケン化度96~99モル%、重合度1800])を用いて特開平8-3848号公報に準じて調製された目付(坪量)25g/m ² の水溶性不織布
基体(B)	上記KM-118の水溶液をキャストイングし、熱風乾燥して調製した膜厚20μmの水溶性フィルム
基体(C)	特開平2-163149号公報に準じて合成したイタコン酸変性ポリビニルアルコール[ケン化度98モル%、重合度1800、イタコン酸変性量3モル%]80重量%と併クラレ製ポリビニルアルコール(PVA-210[ケン化度87~89モル%、重合度1000])20重量%の混合物を用いて特開平8-127919号公報に準じて調製された目付(坪量)25g/m ² の水溶性不織布
基体(D)	併クラレ製カチオン性変性ポリビニルアルコール(C-118[ケン化度99モル%、重合度1800])を用いて特開平8-3848号公報に準じて調製された目付(坪量)35g/m ² の水溶性不織布
基体(E)	上記C-118の水溶液をキャストイングし、熱風乾燥して調製した膜厚20μmの水溶性フィルム
基体(F)	併クラレ製ポリビニルアルコール(PVA-217[ケン化度87~89モル%、重合度1700])を用いて特開平8-3848号公報に準じて調製された目付(坪量)25g/m ² の不織布
基体(G)	併クラレ製ポリビニルアルコール(PVA-117[ケン化度98~99モル%、重合度1700])の水溶液をキャストイングし、熱風乾燥して調製した膜厚20μmのフィルム
基体(H)	上記KM-118とPVA-217とを重量比で30対70に混合した水溶液をキャストイングし、熱風乾燥して調製した膜厚20μmのフィルム

【0038】(注)表1、2中の記号は以下の意味である。

【0039】A：ラウリルアルコールのエチレンオキシド平均6モル付加物

B：三菱化学製「ノニデット S-6.5」(C₁₂、C₁₄アルコールのエチレンオキシド平均6.5モル付加物)

C：日本触媒化学工業(株)製「ソフタノール70」(C₁₂~C₁₄第2級アルコールのエチレンオキシド平均7モル付加物)

D：C₁₂アルコール/C₁₄アルコールの混合物(C₁₂/C₁₄=75/25、重量比)に、エチレンオキシド平均3モル、プロピレンオキシド平均2モル、エチレンオキシド平均3モルをこの順でブロック付加したもの

E：直鎖アルキル(C₁₂~C₁₄)ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩とカリウム塩の等量混合物

F：アルキル硫酸エステルナトリウム(ヤシ脂肪酸組成)

G：牛脂脂肪酸ナトリウム

H：炭酸ナトリウム/炭酸カリウム=7/3(重量比)の混合物

I：ヘキスト社製「SKS-6」

J：東ソー(株)製合成ゼオライト「トヨビルダー」

K：ローヌブーラン社製「チキソレックス25」

L：亜硫酸ナトリウム

M：BASF社製ポリアクリル酸ナトリウム「Sokalan PA40」

N：BASF社製アクリル酸/マレイン酸コポリマーのナトリウム塩「Sokalan CP 5」

O：バラトルエンスルホン酸ナトリウム

P：ポリエチレングリコール(重量平均分子量約6000)

Q：酵素 API-21H(昭和電工(株)製)、リボラーゼ100T(ノボノルディスク社製)、セルザイム0.1T(ノボノルディスク社製)、ターマミル60T(ノボノルディスク社製)を2:1:1:1の重量比で混合したもの

1重量%、蛍光染料【ホワイテックスSA(住友化学社製)、チノパールCBS(チバガイギー社製)を1:1の重量比で混合したもの】0.5重量%、消泡・抑泡剤【アミノアルキル変性シリコーンオイル】0.25重量%、下記表4記載の香料0.25重量%と芒硝であり、芒硝にて組成物全体の量が100重量%になるように調整した。

【0040】

【表4】

15		16 配合量 (重量部)
香 料 成 分	リナロール	5
	ゲラニオール	5
	シトロネロール	10
	フェニルエチルアルコール	10
	酢酸ゲラニル	1
	酢酸ベンジル	2
	酢酸フェニルエチル	1
	シトラール	1
	リモネン	2
	テルピノーレン	3
	4-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-メチルペンチル-1-カルボキシヒド	3
	α -ヘキシルシンナミックアルデヒド	5
	α -イソメチルヨノン	7
	3, 4-メチレンジオキシベンズアルデヒド	4
	1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-4, 6, 7, 8-ヘキサメチルノボル-2-エン-2-ヒド	12
	合成サンダル	7
	酢酸トリクロルメチルフェニルカルビノール	1
	1, 2-ベンゾピロン	2
	エチル- β -フェニルアクリレート	5
	アセチルセドレン	5
	1-メチル-4-イソプロピル-1-シクロヘキセン-8-オール	9

【0041】【結果】以上の結果から明らかなように、実施例 1～6 は洗剤組成物が界面活性剤とアルカリ剤と金属イオン捕捉剤を含有するために単独使用でも優れた洗浄力を示し、また水溶性基体として特定のケン化度を有する変性ポリビニルアルコールを 50 重量%以上含有するために保存安定性に優れ、更にドウ状の洗剤組成物からなるシート状洗剤なので粉の飛散や破断時の内容物の飛散がない。

【0042】一方、比較例 1 は、水溶性基体のケン化度が 96 モル%未満でかつ変性ポリビニルアルコールではないので保存後の溶解性が低下し保存安定性が悪い。比較例 2 は、洗剤組成物にアルカリ剤が配合されていないので洗浄性が低い。比較例 3 は、基体のケン化度は高いが変性ポリビニルアルコールではないので基体自身が溶けにくく保存前から溶解性が低い。比較例 4 は、水溶性基体中の変性ポリビニルアルコールの含有量が 50 重量%未満なので保存後の溶解性が低く保存安定性が悪い。

比較例 5 は、前述したように進入硬度が低いためにドウ状の組成物が調製できずシート状洗剤が作製できない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のシート状洗濯用製品の一例を示す断面略示図

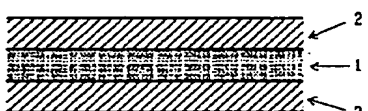
【図 2】本発明のシート状洗濯用製品の他の例を示す断面略示図

30 【図 3】本発明のシート状洗濯用製品の他の例を示す断面略示図

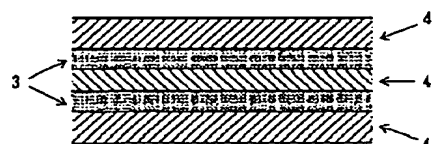
【符号の説明】

- 1 : 薄層
- 2, 2' : 水溶性基体
- 3 : 薄層
- 4, 4', 4'' : 水溶性基体
- 5 : 薄層
- 6, 6' : 水溶性フィルム
- 7, 7' : 水溶性不織布

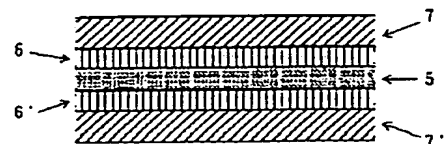
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72) 発明者 花田 弘彦
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内
- (72) 発明者 西 俊紀
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内
- (72) 発明者 中尾 真治
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
社研究所内